

550 850

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局



(43)国際公開日
2004年10月7日 (07.10.2004)

PCT

(10)国際公開番号
WO 2004/085313 A1

- (51)国際特許分類?: C01B 33/12
- (21)国際出願番号: PCT/JP2004/004142
- (22)国際出願日: 2004年3月25日 (25.03.2004)
- (25)国際出願の言語: 日本語
- (26)国際公開の言語: 日本語
- (30)優先権データ:
特願2003-083915 2003年3月25日 (25.03.2003) JP
- (71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人信州大学(ORGANIZATION OF SHINSHU UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒3908621 長野県松本市旭3-1-1 Nagano (JP). 日置電機株式会社(HIOKI DENKI KABUSHIKI KAISYA) [JP/JP]; 〒3861192 長野県上田市大字小泉字桜町81番地 Nagano (JP).
- (72)発明者; および
- (75)発明者/出願人(米国についてのみ): 村上泰(MURAKAMI, Yasushi) [JP/JP]; 〒3868567 長野県上田市常田3-15-1 国立大学法人信州大学繊維学部内 Nagano (JP). 原野正幸(HARANO, Masayuki) [JP/JP]; 〒3861192 長野県上田市大字小泉字桜町81番地 日置電機株式会社内 Nagano (JP). 高須芳雄(TAKASU, Yoshio) [JP/JP]; 〒3868567 長野県上田市常田3-15-1 国立大学法人信州大学繊維学部内 Nagano (JP). 谷口彬雄(TANIGUCHI, Yoshio) [JP/JP];
- (74)代理人: 柳川泰男(YANAGAWA, Yasuo); 〒1600004 東京都新宿区四谷2-14 ミツヤ四谷ビル8階 Tokyo (JP).
- (81)指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NL, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84)指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

WO 2004/085313 A1

(54)Title: SILICON DIOXIDE THIN-FILM AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

(54)発明の名称: 二酸化ケイ素薄膜とその製造法

(57)Abstract: An amorphous silicon dioxide thin-film transparent and containing a large number of pores therein, wherein a refractive index (refractive index of light with $\lambda = 500$ nm) is in the range of 1.01 to 1.40 and the diameter of the pores which occupy 80 vol.% or more of all pores is 5 nm or shorter. Since the amorphous silicon dioxide thin-film shows low refractive index and excellent physical strengths such as high scratch resistance, the thin-film can be used advantageously for the optical thin-films of optical products used for various purposes.

(57)要約: 透明でかつ、内部に多数の微細空隙を含む非晶質二酸化ケイ素薄膜であって、屈折率 ($\lambda = 500$ nm の光の屈折率) が 1.01 乃至 1.40 の範囲にあり、微細空隙全体の 80 体積%以上を占める微細空隙の直径が 5 nm 以下である非晶質二酸化ケイ素薄膜は、低い屈折率、そして高い耐傷性などの優れた物理的強度を示すため、各種用途に用いる光学製品の光学薄膜として有利に使用できる。

明 細 書

二酸化ケイ素薄膜とその製造法

[技術分野]

本発明は、光学製品に付設する光学的薄膜として有用な、低屈折率を示す透明非晶質二酸化ケイ素薄膜に関する。

[背景技術]

低屈折率を示す二酸化ケイ素の薄膜および高屈折率を示す二酸化チタンや酸化アルミニウムなどの金属酸化物の薄膜は、各種光学製品の多層反射膜、反射防止膜、フォトニック結晶などの用途に利用されている。

透明金属酸化物薄膜は従来、蒸着法あるいはスパッタリング法に代表される気相堆積法を利用して製造されていた。しかし、気相堆積法による透明金属酸化物薄膜の製造方法は、製造装置が複雑なこと、そして製造のための操作には細かい調整が必要で、また比較的長い操作時間が必要であるところから、工業的に有利な製法とはいえない。

このため、気相堆積法に代わる薄膜の製造方法として、ゾルーゲル法が開発された。ゾルーゲル法は、溶媒中に溶解させた金属アルコキシドを加水分解し、次いで縮合重合させることからなる金属酸化物の製造方法であって、簡易な製造設備で比較的短時間の製造工程にて高品質の金属酸化物薄膜が得られることから、特に光学製品の表面に形成する光学的薄膜の製造法として多用されるようになっている。

「ゾルーゲル法の応用」作花済夫著、アグネ承風社1997年発行、p. 203には、無反射コーティング膜を、二酸化チタン (TiO_2) の薄膜と二酸化ケイ素 (SiO_2) の薄膜とを交互にゾルーゲル法を用いて積層させることにより、反射率を顕著に減少させる反射防止膜が得られることの記載がある。

「超微粒子を用いた反射防止膜」若林淳美著、O plus E、第24巻、11号、p. 1231～1235（2002年11月）には、アンチモン含有酸化スズ

、スズ含有酸化インジウムなどのナノメートルサイズの微粒子、いわゆる超微粒子を薄膜として用いて形成した反射防止膜が記載されている。

「エアロゲルを用いた発光の取り出し効率の向上」横川弘著、(社)応用物理学会、有機分子・バイオエレクトロニクス分科会第9回講習会(2001年)「次世代有機ELへの挑戦:高効率化、長寿命化、フルカラー化と駆動方式」のテキストには、有機エレクトロルミネッセンス(EL)からの外部への光の取り出し効率を高めるためにシリカエアロゲル薄膜を利用することの説明がある。このシリカエアロゲル薄膜では、用いるシリカエアロゲルの密度を変えることにより、その屈折率を1.10～1.01の範囲で調節できると記載されている。

Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 41 (2002), pp. L291-L293には、高濃度のアルコキシドから生成させた二酸化チタンゲルの中にモールドを浸漬させ、乾燥と焼成を行なう方法を利用してフォトニック結晶を製造する技術が紹介されている。

気相堆積法に代わる工業的に有利な薄膜製造法として開発されたゾルーゲル法を利用することにより、比較的簡易な製造装置と製造工程により、高品質な光学薄膜として利用可能な金属酸化物薄膜が得られるようになっている。しかしながら、これまでに知られているゾルーゲル法に従う方法では、二酸化ケイ素薄膜であっても、屈折率が充分に低い光学用薄膜が得られていない。

なお、二酸化ケイ素薄膜は、エアロゲル法を利用することにより、所望の低屈折率を示す光学用の薄膜として製造できるようになったと報告されているが、このエアロゲル法による薄膜の製造法は工業的に利用できる製造法としては、未だ充分な検討がされていない。

上記のように、これまでに知られているゾルーゲル法による光学薄膜の製造、そしてエアロゲル法による光学薄膜の製造は、工業的な製造の面において充分満足できるレベルに到達していない。さらに、これらの方で製造された光学薄膜については、充分な物理的強度と表面硬度が得られないという問題がある。すなわち、エレクトロルミネッセンス(EL)素子、特に有機エレクトロルミネッセンス素子、光学レンズ、CRTなどのディスプレイなどの光学製品の表面に形成される反射防止膜は、人間の手や外部機材と接触することが多いことから、高い

耐傷性が必要とされている。しかし、内部に多数の気泡を存在させることにより屈折率を調整する方法である、ゾルーゲル法やエアロゲル法により得られる光学薄膜は、その気泡の存在により充分高い耐傷性を持ちにくいという問題がある。また、同じ理由から、薄膜の耐屈曲性などの機械的強度や耐熱性が低いという問題もある。

[発明の開示]

本発明は、低屈折率と高い耐傷性、物理的強度、そして耐熱性を示す二酸化ケイ素透明薄膜を提供することを、その目的とする。

本発明は、透明でかつ、内部に多数の微細空隙を含む非晶質二酸化ケイ素薄膜であって、屈折率 ($\lambda = 500 \text{ nm}$ の光の屈折率) が 1.01 乃至 1.40 の範囲にあり、微細空隙全体の 80 体積%以上を占める微細空隙の直径が 5 nm 以下である非晶質二酸化ケイ素薄膜にある。

本発明の非晶質二酸化ケイ素薄膜の好ましい態様を次に記載する。

- (1) 空隙率が 50 % 以上である。
- (2) 微細空隙全体の 80 体積%以上を占める微細空隙の直径が 2 nm 以下である。
- (3) 微細空隙全体の 90 体積%以上を占める微細空隙の直径が 2 nm 以下である。
- (4) ゾルーゲル法で形成された薄膜の焼成物である。
- (5) シリコンアルコキシドをアルコール溶媒中で、ヒドロキシアルデヒド誘導体、ヒドロキシカルボン酸誘導体、アリルアルコール誘導体およびヒドロキシトリル誘導体からなる群から選ばれる少なくとも一つの化合物と水との存在下にて加水分解させ、縮合重合させてゾルを得る工程、該ゾルの薄膜を形成する工程、そして該ゾル薄膜を加熱焼成する工程からなる製法で製造する。
- (6) 上記 (5) の製法であって、シリコンアルコキシドの加水分解と縮合重合とに際してさらに、弱酸と弱塩基との塩、ヒドラジン誘導体の塩、ヒドロキシリミン誘導体の塩及びアミジン誘導体の塩からなる群から選ばれる少なくとも一つの塩触媒を存在させることを特徴とする製法。

(7) 薄膜の膜厚が 10 nm 乃至 20 μm の範囲にある。

本発明の二酸化ケイ素薄膜において、微細空隙全体の体積、及び特定の直径の微細空隙の割合（体積%）は、下記の方法によって測定した値を意味する。

まず、窒素吸着装置により、特定の直径当りの質量当りの細孔容積を求める。これに、密度測定装置により求めた密度を乗じると、特定の直径当りの体積当りの細孔容積が求められる。これを百分率表示としたものが、特定の直径当りの微細空隙の割合になる。

[発明の詳細な説明]

次に、本発明の非晶質二酸化ケイ素薄膜とその製法について説明する。

(非晶質二酸化ケイ素薄膜)

本発明の二酸化ケイ素薄膜は、従来知られているゾルーゲル法によって得られる二酸化ケイ素薄膜に比べると、内部に多数含まれている空隙（気泡）がナノメートルレベルのサイズであって、顕著に小さい空隙であることを主な特徴としている。すなわち、本発明の二酸化ケイ素薄膜には、薄膜中に多数の空隙が非常に微細な空隙として存在しているため、本発明の二酸化ケイ素薄膜は、高い透明性を示すのみではなく、所望の低い屈折率と高い機械的強度（特に、高い耐傷性および高い耐屈曲性）、そして耐熱性（耐熱変形性）を示すようになる。

本発明の二酸化ケイ素薄膜は、シリコンアルコキシドをアルコール溶媒中で、ヒドロキシアルデヒド誘導体、ヒドロキシ酢酸誘導体およびヒドロキシトリル誘導体からなる群から選ばれる少なくとも一つの化合物と、水との存在下にて加水分解させ、縮合重合させてゾル（低粘度液状混合物）を得る工程、該ゾルを薄膜状に形成する工程、そして該ゾル薄膜を加熱焼成する工程からなる工業的に容易に実施可能な方法を利用して製造することができる。なお、シリコンアルコキシドの加水分解と縮合重合とに際してさらに、弱酸と弱塩基との塩、ヒドラジン誘導体の塩、アミジン誘導体の塩およびヒドロキシルアミン誘導体の塩からなる群から選ばれる少なくとも一つの塩触媒を存在させることが好ましい。

シリコンアルコキシドをアルコール溶媒中で加水分解させ、縮合重合させてゾルを得たのち、このゾルを薄膜状に形成し、次いで該ゾル薄膜を加熱焼成する工

程からなる二酸化ケイ素薄膜の製法は、ゾルーゲル法による二酸化ケイ素薄膜の製法として既に知られ、実用化されている。

ゾルーゲル法による二酸化ケイ素薄膜の一般的な製造法では、テトラメトキシケイ素、テトラエトキシケイ素、テトラ-*n*-プロポキシケイ素、テトライソプロポキシケイ素、テトラ-*n*-ブトキシケイ素、テトライソブトキシケイ素、テトラ-*t*-ブトキシケイ素などのテトラアルコキシケイ素、或はその誘導体を、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノールなどの低級脂肪族アルコール溶媒に溶解させ、これに水を加えて、室温にて、あるいは所望により加温しながら、攪拌混合することにより、テトラアルコキシケイ素あるいはその誘導体の少なくとも一部が加水分解し、ついでその加水分解物間の縮合重合反応が生起し、縮合重合物が生成する。そして、その縮合重合の進展が充分でない状態である低粘度のゾルの状態にて、これを薄膜状に成形する。

本発明の非晶質二酸化ケイ素薄膜の製造に際しては、シリコンアルコキシドの加水分解と縮合重合に際して、ヒドロキシアルデヒド誘導体（あるいはヒドロキシケトン誘導体）、ヒドロキシカルボン酸誘導体、アリルアルコール誘導体、およびヒドロキシニトリル誘導体からなる群から選ばれる少なくとも一つの化合物（加水分解促進剤）を存在させる。ヒドロキシアルデヒド誘導体（あるいはヒドロキシケトン誘導体）の例としては、ヒドロキシアセトン、アセトイソ、3-ヒドロキシ-3-メチル-2-ブタノン、及びフルクトースが挙げられ、ヒドロキシカルボン酸誘導体の例としては、グリコール酸、乳酸、ヒドロキシイソ酪酸、チオグリコール酸、グリコール酸エステル、乳酸エステル、2-ヒドロキシイソ酪酸エステル、チオグリコール酸エステル、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸エステル、酒石酸エステル、およびクエン酸エステルが挙げられ、アリルアルコール誘導体の例としては、1-ブテン-3-オール、2-メチル-3-ブテン-2-オール、1-ペンテン-3-オール、1-ヘキセン-3-オール、クロチルアルコール、3-メチル-2-ブテン-1-オール、及びチナミルアルコールが挙げられ、ヒドロキシニトリル誘導体の例としてはアセトンシアノヒドリンが挙げられる。

また、前述のように、シリコンアルコキシドの加水分解と縮合重合とに際してさらに弱酸と弱塩基との塩、ヒドラジン誘導体の塩、アミジン誘導体の塩およびヒドロキシルアミン誘導体の塩からなる群から選ばれる少なくとも一つの化合物（塩触媒）を存在させることができが好ましい。弱酸と弱塩基との塩の例としては、カルボン酸アンモニウム（例、酢酸アンモニウム、ギ酸アンモニウム）、炭酸アンモニウム、及び炭酸水素アンモニウムを挙げることができる。また、ヒドラジン誘導体の塩、アミジン誘導体の塩およびヒドロキシルアミン誘導体の塩からなる群から選ばれる少なくとも一つの塩触媒の例、および機能については、特開2000-26849号公報に、フォトクロミック性を有する酸化チタンゲルおよびガラス製品の製造に際して用いる塩触媒として記載がある。

本発明の非晶質二酸化ケイ素薄膜の製造において、シリコンアルコキシドの加水分解と縮合重合に際して加水分解促進剤を存在させることにより、シリコンアルコキシドの加水分解が促進され、各シリコンアルコキシドの複数のアルコキシド基がほぼ同時に加水分解され、それぞれが活性なヒドロキシル基に変換されるため、一次元方向に高分子鎖が伸びて長鎖の重合体が生成するよりも、三次元方向に高分子鎖が伸びるマトリックス構造が優先的に生成しやすくなるものと考えられる。そして、この三次元方向に高分子鎖が優先的に伸びるマトリックス構造の形成により、生成する縮合重合物中に形成される空隙が分子オーダーの微細な空隙となるものと推定される。

シリコンアルコキシドの加水分解と縮合重合により得られたゾルは、次いで薄膜状に成形される。ゾルの薄膜の成形は、たとえば、ゾルを基板上に、スピンドルなどの方法で均一に塗布するか、あるいはゾル中に基板を浸漬した後、引き上げるディップコート法などの公知の方法を利用して行なうことができる。用いる基板は、酸素ガス存在下のプラズマ処理などの表面処理を施しておくことが望ましい。

ゾル薄膜は次いで、加熱焼成されて、本発明の目的物である非晶質二酸化ケイ素薄膜とされる。加熱焼成は、通常、100～1100℃の範囲の温度で行なわれる。なお、先のゾル形成時の攪拌混合の温度と攪拌時間などの条件を変えることにより、あるいは加熱焼成の温度を選択することにより、生成する非晶質二酸

化ケイ素薄膜の空隙率を調整することができ、また同時に屈折率も調整できる。

[実施例 1] - 低屈折率二酸化ケイ素非晶質薄膜の製造

窒素気流下で、テトラメトキシケイ素（12.5ミリモル）とヒドロキシアセトン（加水分解促進剤、12.5ミリモル）とを、溶媒（62.5ミリモルのイオン交換水を含むメタノール、16.15mL）に添加して、混合した。これと並行して、酢酸アンモニウム（1.25ミリモル）を、溶媒（メタノール、5mL）に添加して、混合した。次に、これらの二種類の混合溶液を合わせ、25°Cで24時間混合して、混合物ゾルを得た。

この混合物ゾルをスピンドルコータを用いてシリコン基板上に塗布して、均一な塗膜を形成した。次いで、この混合ゾル塗膜を300°Cで2時間、加熱焼成して、膜厚が130nmの二酸化ケイ素非晶質薄膜を得た。この二酸化ケイ素薄膜の屈折率（500nm）は、1.16であった。また、この二酸化ケイ素薄膜は、多数の微細空隙を含んでおり、空隙率は、80%であり、その微細空隙全体の90体積%以上を占める微細空隙の直径が2nm以下であった。そして、この二酸化ケイ素薄膜の表面は高い耐傷性を示した。

[産業上の利用可能性]

本発明の非晶質二酸化ケイ素薄膜は、低い屈折率と高い物理的強度（例、耐傷性）、そして高い耐熱性を示すため、各種用途に用いる光学製品の光学薄膜として有利に使用できる。

請求の範囲

1. 透明でかつ、内部に多数の微細空隙を含む非晶質二酸化ケイ素薄膜であつて、 $\lambda = 500\text{ nm}$ の光の屈折率が1.01乃至1.40の範囲にあり、微細空隙全体の80体積%以上を占める微細空隙の直径が5 nm以下である非晶質二酸化ケイ素薄膜。
2. 空隙率が50%以上である請求の範囲1に記載の非晶質二酸化ケイ素薄膜。
3. 微細空隙全体の80体積%以上を占める微細空隙の直径が2 nm以下である請求の範囲1もしくは2に記載の非晶質二酸化ケイ素薄膜。
4. 微細空隙全体の90体積%以上を占める微細空隙の直径が2 nm以下である請求の範囲1もしくは2に記載の非晶質二酸化ケイ素薄膜。
5. ゾルーゲル法で形成された薄膜の焼成物である請求の範囲1乃至4のうちのいずれかに記載の非晶質二酸化ケイ素薄膜。
6. シリコンアルコキシドをアルコール溶媒中で、ヒドロキシアルデヒド誘導体、ヒドロキシカルボン酸誘導体、アリルアルコール誘導体およびヒドロキシトリル誘導体からなる群から選ばれる少なくとも一つの化合物と水との存在下にて加水分解させ、縮合重合させてゾルを得る工程、該ゾルの薄膜を形成する工程、そして該ゾル薄膜を加熱焼成する工程からなる請求の範囲1乃至4のうちのいずれかに記載の非晶質二酸化ケイ素薄膜の製造方法。
7. シリコンアルコキシドの加水分解と縮合重合とに際してさらに、弱酸と弱塩基との塩、ヒドラジン誘導体の塩、ヒドロキシリルアミン誘導体の塩及びアミジン誘導体の塩からなる群から選ばれる少なくとも一つの塩触媒を存在させること

を特徴とする請求の範囲 6 に記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004142

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C01B33/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C01B33/00-33/193

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 11-29316 A (Teikoku Chemical Industries Co., Ltd.), 02 February, 1999 (02.02.99), Claims 1, 5; Par. Nos. [0009], [0014] (Family: none)	1-6 7
X Y	JP 10-87316 A (Texas Instruments Inc.), 07 April, 1998 (07.04.98), Claim 1; Par. Nos. [0001], [0047]; examples; Fig. 3 & EP 775669 A2 Claim 1; page 2, lines 3 to 4; page 8, lines 36 to 43; embodiment; Fig. 3 & US 5736425 A	1-6 7

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 June, 2004 (25.06.04)Date of mailing of the international search report
13 July, 2004 (13.07.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004142

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-26849 A (Yasushi MURAKAMI et al.), 25 January, 2000 (25.01.00), Claim 1; Par. No. [0009] (Family: none)	7
E, X	JP 2004-143029 A (Kabushiki Kaisha Arubakku), 20 May, 2004 (20.05.04), Claims 1, 2; Par. No. [0021]; examples & US 2004/58079 A1 Claims 1, 2; Par. No. [0031]; example	1-6

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C1' C01B33/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C1' C01B33/00-33/193

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 11-29316 A (帝国化学産業株式会社)	1-6
Y	1999.02.02, 請求項1, 請求項5, 【0009】 , 【0014】 (ファミリーなし)	7
X	J P 10-87316 A (テキサス インスツルメンツ インコーポレイテッド) 1998.04.07, 請求項1, 【0001】 , 【0047】 , 実施例, 【図3】	1-6
Y	& E P 775669 A2, 請求項1, 第2頁第3行-第4行, 第8頁第36行-第43行, embodiment, FIG. 3 & U S 5736425 A	7

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 25.06.2004	国際調査報告の発送日 13.7.2004
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 廣野 知子 電話番号 03-3581-1101 内線 3416 4G 3129

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-26849 A (村上泰, 外1名) 2000. 01. 25, 請求項1, 【0009】 (ファミリーなし)	7
EX	JP 2004-143029 A (株式会社アルバック) 2004. 05. 20, 請求項1, 請求項2, 【0021】, 実施例 &US 2004/58079 A1, 請求項1, 請求項2, [0031], Example	1-6